

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY

**As rescanning documents *will not* correct
images, please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 33 45 974.6
22 Anmeldetag: 20. 12. 83
43 Offenlegungstag: 27. 6. 85

51 Int. Cl. 3:
B02C 23/18
B 02 C 23/24
B 02 C 23/40
A 23 G 1/12

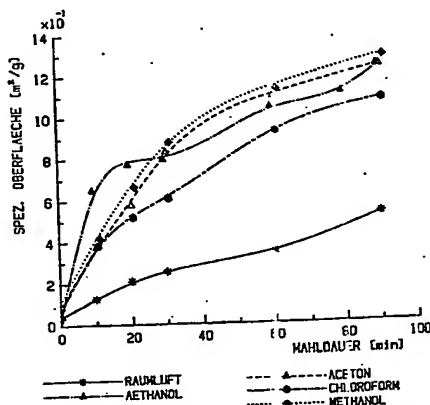
DE 3345974 A1

71 Anmelder:
Schmidt, Ulrich, 2800 Bremen, DE

72 Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

64 Verfahren zum Mahlen von kristallinen Feststoffen

Ein Verfahren zum Mahlen von kristallinen Feststoffen unter Zusatz von Mahlhilfsstoffen soll für insbesondere zum Verzehr bestimmter Feststoffe wie z. B. Saccharose, Kochsalz und Arzneistoffe eingesetzt werden, wobei zur Verbesserung des Mahlergebnisses und zur Verhinderung der Agglomeration die Ausgangsstoffe während des Mahlprozesses und ggf. unmittelbar danach mit Methanol-, Äthanol-, Aceton- oder Chloroform-Dampf beaufschlagt werden.



DE 3345974 A1

ORIGINAL INSPECTED

Jlrich Schmidt
In der Wisch 1
2800 Bremen 1

Telefon: (0531) 800
Telex: 09 52 620

Anwaltsakte 421-1 DE
Datum 19. Dez. 1

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Mahlen von kristallinen Feststoffen unter Zusatz von Mahlhilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere zum Verzehr bestimmte Feststoffe wie z.B. Saccharose, Kochsalz und Arzneistoffe während des Mahlprozesses mit den Dämpfen leichtflüchtiger Flüssigkeiten, wie z.B. Methanol, Äthanol, Aceton oder Chloroform beaufschlagt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mahlhilfsstoffe nach dem Mahlprozeß aus dem vermahlenden Gut entfernt werden.
3. Verfahren zum Mahlen von Zucker, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar nach Beendigung des Mahlprozesses der Puderzucker mit den Dämpfen leichtflüchtiger Flüssigkeiten, wie z.B. Methanol, Äthanol oder Aceton beaufschlagt wird.

Patentanwälte

Gramm + Lins
Gr/Gr.

Ulrich Schmidt
In der Wisch 1
2800 Bremen 1

Telefon: (05 31) 8 00 79
Telex: 09 52 620

Anwaltsakte 421-1 DE-1
Datum 19.02.1983

"Verfahren zum Mahlen von kristallinen Feststoffen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Mahlen von kristallinen Feststoffen unter Zusatz von Mahlhilfsstoffen.

Mineralien werden bei ihrer Aufbereitung meist zu verhältnismäßig kleinen Teilchen vermahlen, was möglichst schnell erfolgen soll. Hierbei werden oft Mahlhilfsmittel verwendet, um die Mahlschwindigkeit zu vergrößern, oder die Feinheit der Teilchen bei gegebener Arbeitsgeschwindigkeit zu erhöhen, ohne dabei das zermahlene Produkt nachteilig zu beeinflussen. Durch das Aufbrechen der Teilchen beim Mahlen von Mineralien entstehen neue energiereiche Oberflächen, deren Oberflächenkräfte auch noch nach dem Mahlvorgang bestehen bleiben und ein Zusammenbacken des Materials bzw. eine schlechte Schüttfähigkeit ergeben. Diese Agglomeration oder Haftung von Einzelteilchen wird mit "Festbacken" bezeichnet.

Es ist bekannt, beim Vermahlen von Mineralien, insbesondere beim Herstellen von Zement, Aminsalze von Arylhydroxy-Verbindungen, z.B. Phenol, als Mahlhilfsmittel und als Festback-Inhibitoren zu verwenden, ohne daß z.B. bei Zement die Festigkeit des Betons beeinträchtigt wird (DE-PS 16 67 065). Das Mineral wird mit einem Aminsalz innig vermischt und dann der Vermahlung unterworfen. Dabei werden die Mahlhilfsmittel entweder trocken oder

flüssig eingesetzt und dem Mineral vor dem Vermahlen zugesetzt oder aber gleichzeitig mit dem Mineral in das Mahlwerk gegeben. Es besteht keine obere Grenze der zugesetzten Mahlhilfsmittelmenge, jedoch wird gewöhnlich nur so viel zugesetzt, um die gewünschte Fließfähigkeit und die gewünschte Oberfläche zu erreichen.

Die DE-AS 1 158 348 offenbart ein Verfahren zum Vermahlen kristalliner Stoffe, insbesondere von Zementklinker und Zement, wobei als Mahlhilfe ein Phenol verwendet wird.

Gemäß der DE-PS 924 965 werden bei einem Verfahren zum Feinmahlen von mineralischen Stoffen, wie insbesondere von Zementen, kleine Mengen von teerigen und pechartigen Stoffen als Mahlhilfsmittel zugegeben.

Auch die DE-PS 1 071 455 befaßt sich mit der Beeinflussung der Grenzflächenenergie mineralischer Stoffe durch spannungsaktive Chemikalien, um dadurch den Zerkleinerungsvorgang zu erleichtern. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die Verwendung von grenzflächenaktiven polaren Stoffen, u.a. Aceton, sowie auf unpolare Stoffe wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff. Als bekannt werden auch Flotationsmittel aufgeführt wie z.B. Ölsäure und sonstige Fettsäurederivate. Eine gewisse Wirkung sollen auch Elektrolyte bzw. anorganische Salze, Basen und Säuren haben. Zur Verbesserung eines technischen Zerkleinerungsverfahrens für Erze, Mineralien oder Kohle wird hier vorgeschlagen, dispergierend wirkende, komplex-bildende Verbindungen, insbesondere polymere Alkalimetaphosphate, Alkalipolyphosphate und Alkalipyrophosphate kombiniert mit grenzflächenaktiven organischen Verbindungen, die keine höhermolekularen lipophilen Gruppen enthalten, zu verwenden.

Die DE-AS 1 217 184 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines feinteiligen Pulvers aus einem duktilen Metall durch Mahlen einer spröden Verbindung, wobei der Mahlvorgang in einer

4
- 8 -

Atmosphäre von reinem Wasserstoff vorgenommen wird, um während des Mahlens ein Hydrid zu bilden, dem nach dem Mahlvorgang durch Erwärmung im Vakuum der Wasserstoff wieder entzogen wird.

Der DE-AS 1 213 207 läßt sich ein Verfahren zum Pulverisieren von körnigem Rohgraphit in einer Behältermühle mit Mahlkörperfüllung entnehmen. Hier wird der Rohgraphit vorgetrocknet in die Mühle eingegeben, während in der Mühle eine Atmosphäre aufrecht erhalten wird, die trocken ist und keinen freien, ungebundenen Sauerstoff bei Normaldruck oder darüber enthält.

Die DE-PS 938 945 befaßt sich mit einem Verfahren zur Steigerung der Leistung von Mühlen aller Art durch Zusatz von Humussäure zum Mahlgut. Dieses Verfahren soll auch angewendet werden beim Mahlen von Hochofenschlacke, Kalkstein, Kreide, Lehm, Kaolin, Kohle, Sand, Erz, Dünger u. dergl.

Bei allen diesen vorbekannten Verfahren verbleiben die Mahlhilfsstoffe weitgehend im Mahlgut. Diese Verfahren sind daher nicht übertragbar auf das Vermahlen von zum Verzehr bestimmten Feststoffen.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Mahlen von kristallinen, insbesondere zum Verzehr bestimmten Feststoffen unter Zusatz von Mahlhilfsstoffen zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß insbesondere zum Verzehr bestimmte Feststoffe wie z.B. Saccharose, Kochsalz und Arzneistoffe während des Mahlprozesses mit den Dämpfen leichtflüchtiger Flüssigkeiten, wie z.B. Methanol, Äthanol, Aceton oder Chloroform beaufschlagt werden.

Es waren zwar früher bereits Versuche unternommen worden, mit Flüssigkeitsdämpfen in einer evakuierten Kugelmühle eine Mahl-

5
- K -

verbesserung bei Mineralien zu erreichen, wobei die verdampften Moleküle bis zu ihrem Sättigungsdampfdruck in den Mahlraum einströmten. Wegen der aufwendigen Anordnung (Vakuumsystem) war die Methode für die Überdies nur in einigen Fällen erreichte Mahlverbesserung wirtschaftlich nicht vertretbar.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Zugabe dampfförmiger Mahlhilfsmittel ohne besonderen Aufwand. Die Anwesenheit anderer Gase, wie z.B. Luft, braucht nicht ausgeschlossen zu werden; ein Vakuumsystem ist nicht erforderlich. Auch eine bestimmte Konzentration braucht nicht eingehalten zu werden. Bei den zu verwendenden Mahlhilfsmitteln handelt es sich um Flüssigkeiten und Gase mit kleinen Molekülen und niedrigem Siedepunkt, der vorwiegend unter 120° C liegt. Eine Grenzflächenaktivität, etwa im Sinne eines Tensids, ist nicht erforderlich. Der Kontakt der Mahlhilfsmittel mit den Feststoffoberflächen erfolgt vorzugsweise überwiegend aus der Dampfform. Hierdurch wird eine schnelle und gleichmäßige Verteilung der Zusätze erreicht.

Es brauchen nur geringe Mengen von Mahlhilfsmitteln zugesetzt werden, die sich überdies zum größten Teil in kurzer Zeit und unter schonenden Bedingungen aus dem Mahlgemisch wieder entfernen lassen. Es ist auch eine teilweise Rückgewinnung und Wiederverwendung der verdampften Moleküle möglich. Ein Trocknungsprozeß erweist sich im allgemeinen als nicht erforderlich. Nur mit gaschromatographischen Analysen lassen sich noch Spuren der Lösungsmitteldämpfe sowie ggf. flüchtige Nebenprodukte im Mahlgut feststellen. Jedoch handelt es sich um gesundheitlich unschädliche Konzentrationen. Bleibende Strukturveränderungen der Ausgangsstoffe sind nicht festzustellen.

Beispiel: Als Ausgangssubstanz wurden Saccharose in kristalliner Form mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 0,02 m²/g verwendet.

6
- 8 -

In dem inneren Hohlraum des Deckels einer Fliehkraft-Kugelmühle wurden auf einem flachen Schälchen mehrere Lagen Zellstoff befestigt, die mit der das Mahlhilfsmittel darstellenden Flüssigkeit getränkt wurden. Die Lösungsmitteldämpfe konnten durch eine mit Baumwollstoff abgedeckte Lochplatte in den Mahlraum gelangen. Hierdurch war sichergestellt, daß nur der Dampf und nicht Flüssigkeitstropfen mit dem Ausgangssubstrat in Kontakt kamen.

Als Lösungsmitteldämpfe wurden Äthanol, Aceton, Chloroform und Methanol verwendet. Zur Beurteilung des Mahlergebnisses wurde die spezifische Oberfläche herangezogen, zu deren Bestimmung in erster Linie das Durchströmungsverfahren mit dem Blaine-Gerät Anwendung fand. Die Versuchsdurchführung erfolgte nach DIN 66127, Teil 4.

In verschiedenen Versuchsreihen wurde festgestellt, daß alle vorstehend genannten Lösungsmitteldämpfe einen positiven Einfluß auf das Mahlergebnis haben. So werden für Chloroform, Aceton und Methanol schon nach 10 Minuten Mahlzeit Blaine-Werte erreicht, die in Raumluft erst nach 60 Minuten oder länger ermahlen werden. Für Äthanol-Dämpfe genügen im allgemeinen 10 Minuten, um einen größeren Wert zu erreichen als bei 90 Minuten Mahlung ohne Zusatz. Die Zeichnung zeigt die ermittelten Meßwerte.

Bei ohne Mahlhilfsmittel vermahlenen Zuckerproben konnte schon nach wenigen Tagen Lagerzeit ein Klumpen und Verhärten festgestellt werden. Diese unerwünschte Agglomeration ist seit langem bekannt und wird im technischen Bereich bei frisch gemahlenem Zucker, der nicht sofort weiterverarbeitet wird, durch Zusatz von Antiklumpmitteln bekämpft. Üblich ist auch eine Konditionierung, z.B. eine offene Lagerung über 24 Stunden.

Bei einem Verfahren zum Mahlen von Zucker wird erfindungsgemäß vorgesehen, unmittelbar nach Beendigung des Mahlprozesses den Puderzucker mit den Dämpfen leichtflüchtiger Flüssigkeiten, wie

z.B. Methanol, Äthanol oder Aceton zu beaufschlagen. Wurde der Zucker zuvor nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemahlen, dann braucht der vermahlene Zucker zu seiner Konditionierung nach Beendigung des Mahlprozesses nur kurzfristig in der Atmosphäre der genannten Lösungsmittel zu verbleiben. Durch Beeinflussung der Rekristallisation frischer Bruchflächen wird die Agglomeration des Mahlgutes vermindert. Eine Grenzflächenaktivität ist nicht erforderlich.

Die in Chloroform-, Äthanol-, Aceton und Methanol-Dämpfen zerkleinerten Saccharose-Substanzen wiesen auch noch nach einer sehr langen verschlossenen Lagerung weiche bis sehr weiche und lockere Agglomerate auf. Die Messung der Oberflächen nach längerer Lagerzeit ergab, daß die vorstehend genannten Lösungsmittel-Dämpfe, die zu einer Mahlverbesserung gegenüber Raumluft beitragen, auch einer Verminderung der entstandenen Oberfläche entgegenwirken; es ergaben sich nur geringe Abweichungen von den ursprünglichen Meßwerten. Es wurde festgestellt, daß die frischen Bruchflächen unter dem Einfluß der genannten Dämpfe sehr schnell altern, so daß schon kurz nach der Vermahlung im Mahlprodukt praktisch keine Veränderungen mehr ablaufen.

Allgemein ist festzustellen, daß unter dem Einfluß der Lösungsmittel-Dämpfe der Mahlprozeß einen veränderten Verlauf nimmt. Polare Substanzen wie z.B. Kochsalz und Saccharose bleiben lockerer, wenn sie in polaren (z.B. Äthanol-, Aceton-)Atmosphären vermahlen werden. Die Klebverminderung ist um so ausgeprägter, je stärker die Anbackungstendenz der Substanz ohne Mahlhilfsmittel ist. Auch der Mahlerfolg, für den als Maß die spezifische Oberfläche herangezogen wird, ändert sich unter dem Einfluß der Lösungsmittel-Dämpfe. Polare Substanzen wie z.B. Kochsalz und Saccharose besitzen nach der Vermahlung in den Lösungsmittel-Dämpfen eine größere spezifische Oberfläche als nach der Vermahlung in Luft. Das Ausmaß der Verbesserung hängt von der Substanz, der Atmosphäre und der Mahldauer ab.

Für die Anbackungen sind im wesentlichen die beim Mahlprozeß entstehenden energiereichen frischen Bruchflächen verantwortlich. Durch den Einfluß der genannten Lösungsmittel können diese Zonen starker Gitterstörungen schon während des Mahlprozesses rekristallisieren, so daß die Agglomeration stark reduziert wird.

Nummer:

33 45 974

Int. Cl.³:

B 02 C 23/18

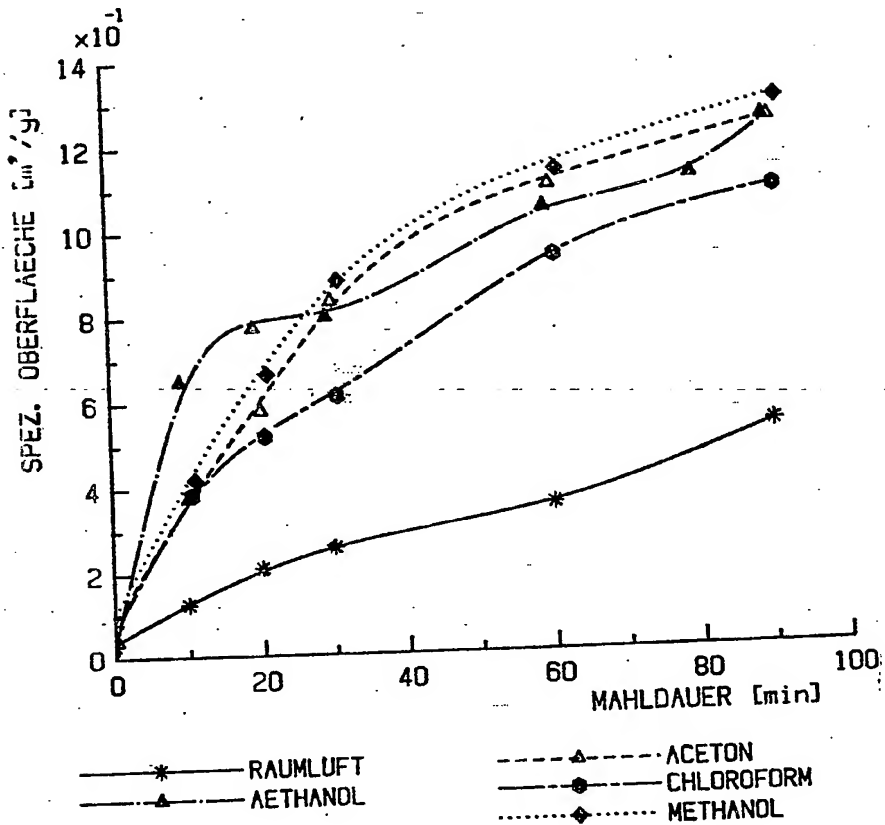
Anmeldetag:

20. Dezember 1983

Offenlegungstag:

27. Juni 1985

- 9 -



Saccharose
Spezifische Oberfläche (Blaine) von vermahlener
Substanz in Abhängigkeit von der Mahldauer und
der Mahl-atmosphäre